

⑤

Int. Cl. 2:

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Rec'd

21
T/PTO 11 FEB 2005

C 09 K 3/00

A 61 L 13/00

A 01 N 9/24

A 23 K 3/00

A 61 K 31/19

DT 26 53 448 A

⑪

Offenlegungsschrift 26 53 448

⑫

Aktenzeichen:

P 26 53 448.5

⑬

Anmeldetag:

25. 11. 76

⑭

Offenlegungstag:

7. 7. 77

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

27. 11. 75 Großbritannien 38357-75

27. 11. 75 Großbritannien 48779-75

⑯

Bezeichnung:

Flüssiges Konservierungspräparat und Verfahren zu seiner Verwendung

⑰

Anmelder:

BP Chemicals Ltd., London

⑱

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt u. 8000 München

⑲

Erfinder:

Huitson, John Jackson, Banstead, Surrey (Großbritannien)

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.- Flüssiges Präparat, umfassend Ammoniumionen und/oder Ionen eines Metalles der Gruppe I. und II des Periodischen Systems, Ameisensäure und Wasser, wobei das Verhältnis von Säure zu Ammonium- und/oder Metallionen zwischen 2:1 und 4:1 auf chemischer Äquivalentbasis liegt.
- 2.- Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallionen Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium sind.
- 3.- Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallionen Kupfer, Beryllium oder Strontium sind.
- 4.- Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es noch mindestens eine Monocarbonsäure aus der Gruppe von Essig-, Propion-, Isobutter-, n-Butter-, n-Valerian-, 2-Methylbutter-, Lävulin-, Acryl- und Methacrylsäure umfaßt.
- 5.- Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein komplexes Säuresalz aus der Gruppe von Ammoniumdiformiat, Natriumdiformiat, Kaliumdiformiat, Calciumtetraformiat und Magnesiumtetraformiat in Lösung enthält.
- 6.- Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es noch mindestens einen Zusatz aus der Gruppe von Formalin, Sorbinsäure, Dehydräessigsäure oder einem Bisulfit umfaßt.
- 7.- Verfahren zur Konservierung von Substraten gegen mikrobielle Zersetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Substrat ein

2653448

- 17 -
9

flüssiges Konservierungspräparat nach Anspruch 1 bis 6 aufbringt.

8.- Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1-5 % an flüssigem Präparat, bezogen auf das Substratgewicht, zur Behandlung des Substrates verwendet werden.

Der Patentanwalt:

709827/1069

2653448

3

PATENTANWÄLTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON (0811) 281134
287014

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 30

CHE 4252

BP Chemicals Limited
Britannic House, Moor Lane
London EC2Y 9BU / England

Flüssiges Konservierungspräparat und Verfahren zu
seiner Verwendung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Präparate, die für industrielle, landwirtschaftliche und pharmazeutische Zwecke geeignet sind.

Bisher wurden gesättigte und ungesättigte aliphatische Carbonsäuren nur sparsam in der Industrie und Landwirtschaft verwendet. Der unangenehme Geruch der freien Säuren hat ihre Handhabung für die Beschäftigten störend gemacht, und ihre korrodierende Natur hat ihre Verwendung ernstlich begrenzt. In der Vergangenheit ist vorgeschlagen worden, diese Nachteile durch Verwendung der Säuren als ihre neutralen Salze oder Ester zu überwinden; die Verwendung der Ester oder neutralen Salze hat sich jedoch als unbefriedigend erwiesen, weil die Säuren bei der Veresterung oder Neutralisation einen erheblichen Teil ihrer Aktivität verlieren.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Zugabe einer Base zu einer Säure in wässriger Lösung in einer Menge unter dem chemisch zur

709827/1069

2653448

4 - 2 -

vollen Neutralisation erforderlichen Äquivalent in diesen Präparaten den üblen Geruch und die korrodierende Wirkung der Säuren ohne merklichen Verlust der Aktivität der freien Säure verringern kann. Weiter wurde unerwartet und überraschend gefunden, daß sich Base und Säure unter diesen Bedingungen unter Bildung von Komplexen kombinieren, die in wässrigen Lösungen stabil sind. Diese Komplexe haben den weiteren Vorteil, daß sie im Verhältnis zur freien Säure einen vernachlässigbaren Dampfverlust zeigen und daher auf dem Substrat längere Zeit ihre Konservierungswirkung bewahren.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher auf ein flüssiges flüssiges Präparat, das Ammoniumionen und/oder Ionen eines Metalles aus der Gruppe I und II des Periodischen Mendeleef'schen Systems, Ameisensäure und Wasser umfaßt, wobei das Verhältnis der Säure zu Ammonium- und/oder Metallionen zwischen 2:1 und 4:1 auf chemischer Äquivalentbasis liegt.

Die erfindungsgemäßen Präparate können weiterhin eine oder mehrere Carbonsäuren aus der Gruppe gesättigter und ungesättigter aliphatischer Monocarbonsäuren mit 2-8 C-Atomen, vorzugsweise 2-4 C-Atomen, umfassen, wobei Essig-, Propion-, n-Butter-, Isobutter-, n-Valerian-, 2-Methylbutter-, Lävulin-, Acryl- und Methacrylsäure besonders bevorzugt werden.

Die Metalle der Gruppe I und II des Periodischen Systems sind vorzugsweise Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium. Obgleich auch Metallionen, wie Kupfer, Strontium und Beryllium, verwendet werden können, können solche Präparate selbstverständlich nur für bestimmte, spezielle Zwecke, z.B. solcher mit fungizider und pesti-

709827/1069

5 -

zider Aktivität, aufgrund der bekannten Toxizität des Kations verwendet werden. Das chemische Äquivalentverhältnis von Säure zu Kation beträgt zwischen 2:1

und 4:1. Die Menge jeder Komponente variiert selbstverständlich innerhalb dieser Grenzen in Abhängigkeit von der Natur des Kations und der beabsichtigten Endverwendung des Präparates.

Die Wassermindestmenge in den erfindungsgemäßen Präparaten hängt von der Löslichkeit der darin enthaltenen, komplexen Säuresalze (sauren Salze) ab. So sind die Calcium- und Magnesiumsäuresalze etwas weniger löslich als die Natrium- und Ammoniumsalze. Die Wasserkonzentration sollte daher zweckmäßig zwischen dem zur Bildung einer homogenen Lösung notwendigen Minimum bis zu einem Maximum von 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15-75 Gew.-% des gesamten Präparates, liegen. Die Gewichte der Produkte werden als Massengewicht des verwendeten Produktes berechnet.

Die erfindungsgemäßen Präparate können auch ein oder mehrere komplexe Säuresalze enthalten. Wenn z.B. Ammoniak zu wässriger Ameisensäure zugefügt wird, dann kann das erhaltene Präparat Ammoniumformiat, Ammoniumtetraformiat oder Mischungen derselben als komplexe(s) Säuresalze(s) enthalten, was von der Konzentration der entsprechenden Komponenten abhängt. Durch geeignete Wahl der Kationen kann man auch jede Zahl von Komplexen, wie Ammoniumdi-formiat, Natriumdiformiat, Calciumtetraformiat, Magnesiumtetraformiat usw., bilden. Obgleich die Existenz einiger ähnlicher Verbindungen in der Literatur berichtet wurde, gibt es bisher keinen Hinweis, daß diese in wässriger Lösung stabil sind noch daß sie im Vergleich zu den freien Säuren eine verbesserte günstige Wir-

kung zeigen. Das Vorliegen in Lösung ist nunmehr durch Raman Spektroskopie bestätigt worden.

Das komplexe Säuresalz kann durch Mischen von Ameisensäure mit einer berechneten Menge einer Base des gewünschten Kations in einem wässrigen Medium hergestellt werden. Bei der Herstellung von Ammoniumionen enthaltenden Präparaten kann z.B. die Säure mit einer konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung gemischt werden. Zur Herstellung von Calciumionen enthaltenden Präparaten kann dagegen ein volles Calciumsalz der Säure in einer entsprechenden Menge der freien Säure gelöst werden, oder die freie Säure kann teilweise durch Kalk neutralisiert oder mit Kalkstein umgesetzt werden.

Das Präparat kann vor der Verwendung hergestellt oder die das Präparat bildenden sauren und basischen Komponenten können getrennt, jedoch gleichzeitig am Anwendungsort zugefügt werden.

Die erfindungsgemäßen Präparate mit einem geeigneten Kation können als Konservierungsmittel für Tiernahrung und landwirtschaftliche Nutzpflanzen zur Verhütung eines Wachstums von Schimmel, Bakterien und Fungi verwendet werden. Dies erfolgt durch Aufbringung des Präparates auf das gewünschte Substrat in der nachfolgend beschriebenen Weise.

Die Bezeichnung "Substrat" bedeutet hier Gras, landwirtschaftliche Nutzpflanzen und/oder gemischte Tiernahrung und die zu ihrer Herstellung verwendeten Materialien, wie Gerste, Weizen, Hafer, Roggen, Mais, Reis, Heu, Stroh, konserviertes Grünfutter, ("silage") getrocknetes Gras, "tick beans", Sojabohnen, Zuckerrohrrückstände,

4
Sonnenblumensamen, Zuckerrohr, Rapssamen, Erdnüsse, Fischmehl, Fleisch- und Knochenmehl, Buchweizenspreu und Sägespäne. Die erfindungsgemäßen Präparate eignen sich besonders als Zusätze zu konserviertem Grünfutter.

Die erfindungsgemäßen Konservierungspräparate können auch andere übliche Zusätze, insbesondere solche mit fungiziden oder bakteriziden Eigenschaften, wie Formalin, Sorbinsäure, Dehydroessigsäure und Bisulfite, enthalten.

Die zur Konservierung eines Substrates verwendete Menge an Präparat hängt nicht nur vom zu konservierenden Substrat sondern auch von den sauren und kationischen Bestandteilen desselben ab. Kupfer, das Nährwert hat und ein bekannter Wachstumsbeschleuniger in Tiernahrung ist, wird in niedrigen Konzentrationen verwendet. Dagegen können Ammoniumionen enthaltende Präparate ohne schädliche Wirkung in einem weiten Bereich von Konzentrationen verwendet werden. Die erfindungsgemäßen flüssigen Präparate enthalten bei Aufbringung als Konservierungsmittel auf ein Substrat zweckmäßig 0,1-5 % der anorganischen komplexen Säuresalze, bezogen auf das Gewicht des behandelten Substrates, vorzugsweise 0,1-2,5 Gew.-% des behandelten Substrates. Die flüssigen Präparate können vor, während oder nach der Ernte oder auf den Pflanzenstand aufgebracht werden.

Andere Verwendungszwecke der erfindungsgemäßen Präparate umfassen die industrielle Entfernung von Grünspan oder Kesselstein ("scales") aus Rohren und Boilern. In der pharmazeutischen Industrie besteht ein Verwendungszweck in der Behandlung von fungalen Infektionen, wie Fußpilz. Die Lösungen zeigen auch eine Pufferwirkung und können für photographische Zwecke verwendet werden. Die Ammonium-

und Natriumionen enthaltenden Lösungen sind als Antiegefriermittel geeignet, während kupferhaltige Lösungen z.B. als Holzkonservierungsmittel und Rebenfungizide verwendet werden können.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1 und 2
und Vergleichstest A bis C

In jedem Versuch wurden 1-kg-Proben von frisch geschnittenem Luzerne-Grünfütter (Feuchtigkeitsgehalt 83 %) mit dem Testpräparat behandelt und unter anaeroben Bedingungen in Glasbehältern 6 Monate bei 23°C. gelagert. Nach 6-monatiger Lagerung wurden die Glasbehälter geöffnet und die Grünfütterproben auf wasserlösliche Kohlehydrate, freien Ammoniak, n-Buttersäure und Milchsäure analysiert. Auch der Geruch der Grünfütter wurde festgestellt. Ein Kriterium eines guten Grünfütters ist ein annehmbarer Geruch, eine hohe Konzentration wasserlöslicher Kohlehydrate und Milchsäure und geringe Konzentrationen an freiem Ammoniak und n-Buttersäure.

Beisp.	Verwend. Präparat; chem. Säure/Kation- Äquivalentverhältnis	identif. kompl. Salz	Aufbringungsweise	Behandlungsmenge; % V/m angewend. Lösung
1	2 Ameisensäure/ 1 NH_4^+	Ammoniumdi- formiat	als 75-%ig.wässr. Lösung	0,34
2	"	"	"	0,45
A	1 Ameisensäure/ 0 NH_4^+	-	als 85-%ige wässr. Lösung	0,34
B	"	-	"	0,45
C	keines	-	-	--

64

- 8 -
10

Beisp.	chem. Analyse d.Grünfutt.; % m/m				pH Wert des Grünfütter- saftes	Geruch d.Grün- futters
	wasserlösl. Kohlehydrate	freier Ammoniak	n-Butter- säure	Milch- säure		
1	0,10	0,22	0,01	0,39	5,17	angenehm
2	0,10	0,20	0,03	0,71	5,15	"
A*	0,10	0,15	0,04	0,62	5,08	"
B*	0,14	0,12	0,03	0,95	4,58	"
C*	0,05	0,30	0,29	--	5,77	unangenehm

* Vergleichstests

- ^D
M -

Die wesentlichen Vorteile der Verwendung der erfindungsgemäßen Präparate bestehen darin, daß die Präparate

- a) auf der Haut weniger ätzend und daher erheblich sicherer sind,
- b) gegenüber Metallen weniger korrodierend als die freien Säuren sind,
- c) Farbe und Fett nicht entfernen und somit keine Zerstörung der Anlage begünstigt wird,
- d) einen niedrigeren Dampfdruck als die freien Säuren haben und daher aufgrund der Verdampfung nicht nur die Gefahren für die Umwelt verringern sondern zur Verwendung als Konservierungspräparat auf einem Substrat geeignet sind,
- e) weiche Dichtungen und Rohre nicht angreifen und damit die Konstruktion von Anlagen erleichtern,
- f) den üblen Geruch der konservierenden Säuren verringern und in manchen Fällen ganz eliminieren,
- g) wesentlich aktiver als die neutralen Salze und nur unbedeutend weniger aktiv als die freien Säuren sind,
- h) eine größere Löslichkeit in Wasser als die neutralen Salze haben und daher die Formulierung erleichtern, und
- i) als Medium zur Einführung von Kationen mit günstigem Nährwert in die zu konservierenden Substrate verwendet werden können.